

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106255

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46

C04B 35/495

(21)Application number : 09-267585

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.09.1997

(72)Inventor : OKAWA YOSHIHIRO
MURAKAWA SHUNICHI
SUE TOSHIYUKI

(54) DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high relative permittivity ϵ_r and a high Q value in a high frequency region.SOLUTION: This dielectric ceramic composition contains at least a rare earth element (Ln), Al, M (M is at least one or more of Ca and Sr), Ba and Ti as metallic elements and (a), (b), (c), (d), (e) and (x) are within the ranges of $0.056 \leq (a) \leq 0.450$, $0.056 \leq (b) \leq 0.450$, $0.100 \leq (c) \leq 0.500$, $0 < (d) \leq 0.100$, $0.100 < e < 0.470$ and $3 \leq (x) \leq 4$ with the proviso that $0.75 \leq (b/a) \leq 1.25$, $0.75 \leq [e / \{(c) + (d)\}] \leq 1.25$ and $[(a) + (b) + (c) + (d) + (e)] = 1$ when the compositional formula according to the molar ratios of the metallic elements is represented by $aLn_2O_x.bAl_2O_3.cMnO.dBaO.eTiO_2$ and has $\geq 95\%$ relative density, $\leq 5\%$ porosity and 1-30 μm average crystal grain diameter. Furthermore, the composition contains $\alpha-Al_2O_3$ as a crystal phase.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 0 6 2 5 5

(43) 公開日 平成11年(1999)4月20日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

C

35/495

35/00

J

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-267585

(22) 出願日 平成9年(1997)9月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 大川 善裕

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72) 発明者 村川 俊一

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72) 発明者 須恵 敏幸

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域において高い比誘電率 ϵ_r 及びQ値を得る。

【解決手段】 金属元素として少なくとも稀土類元素 (Ln)、Al、M (MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)、Ba及びTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLn_2O_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cMO \cdot dBaO \cdot eTiO_2$ と表したとき、前記a、b、c、d、eおよびxが、 $0.056 \leq a \leq 0.450$ 、 $0.056 \leq b \leq 0.450$ 、 $0.100 \leq c \leq 0.500$ 、 $0 \leq d \leq 0.100$ 、 $0.100 < e < 0.470$ 、 $3 \leq x \leq 4$ 、ただし、 $0.75 \leq b/a \leq 1.25$ 、 $0.75 \leq e/(c+d) \leq 1.25$ 、 $a+b+c+d+e=1$ の範囲内にあり、相対密度95%以上、気孔率2%以下、平均結晶粒径1~30 μm 、結晶相として $\alpha-Al_2O_3$ を含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属元素として少なくとも稀土類元素（Ln）、Al、M（MはCaおよびSrのうち少なくとも 1 種以上）、Ba、及びTiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLn_2O_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cMO \cdot dBaO \cdot eTiO_2$ と表したとき、前記

a、b、c、d、eおよびxが

$0.056 \leq a \leq 0.450$

$0.056 \leq b \leq 0.450$

$0.100 \leq c \leq 0.500$

$0 \leq d \leq 0.100$

$0.100 < e < 0.470$

$3 \leq x \leq 4$

ただし、 $0.75 \leq b/a \leq 1.25$

$0.75 \leq e/(c+d) \leq 1.25$

$a+b+c+d+e=1$

の範囲内にあり、相対密度 95% 以上、気孔率 5% 以下、平均結晶粒径 $1 \sim 30 \mu m$ 、結晶相として $\alpha-Al_2O_3$ を含むことを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項 2】 $\alpha-Al_2O_3$ 量が、ペロブスカイト型構造の結晶相の量に比べて体積で $1/100000$ 以上 $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 3】ペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒界に存在する $\alpha-Al_2O_3$ の体積が、ペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒内に存在する $\alpha-Al_2O_3$ の体積よりも、多いことを特徴とする請求項 1 および 2 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 4】結晶相 Ln_2O_x ($3 \leq x \leq 4$) (Ln は稀土類元素) の量が、ペロブスカイト型構造の結晶相の量に比べて体積で $1/10$ 以下であることを特徴とする請求項 1、2 および 3 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 5】ペロブスカイト型構造の結晶相が $LnAlO_{(x+3)/2}$ (ただし $3 \leq x \leq 4$) と $MBaTiO_3$ (M は Ca および Sr のうち少なくとも 1 種以上) との固溶体を含むものであることを特徴とする請求項 1、2、3 および 4 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 6】仮焼、粉碎後のスラリーに分散剤を添加して、等電位点の pH よりも pH を 1 以上変更した後、上記スラリー中の粒子を成形型内で沈降させて成形する工程を有することを特徴とする請求項 1、2、3、4 および 5 記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において、 ϵ_r 、Q 値が高く、 τ_f をゼロ付近に安定に制御し、製造上 ϵ_r 、Q 値および τ_f 特性のばらつきの小さい誘電体磁器組成物及びその製造方法に関するものであり、例えば、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材

料や MIC 用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサー等に用いることができる誘電体磁器組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、MIC 用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。そこに要求される特性として (1) 誘電体中では波長が $1/\epsilon_r^{1/2}$ に短縮されるので、小型化の要求に対して比誘電率が大きい事、(2) 高周波での誘電損失が小さい事、すなわち高 Q であること、(3) 共振周波数の温度に対する変化が小さいこと、即ち、比誘電率の温度依存性が小さく且つ安定であること、以上の 3 特性が主として挙げられる。

【0003】これらを満たすものとして、本件出願人は、特開平 6-76633 号に示される $LnAlCaTi$ 系 (Ln は稀土類元素) の誘電体磁器組成物を提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】ところで、この $LnAlCaTi$ 系誘電体磁器組成物では、比誘電率 ϵ_r が $34 \sim 46$ と高く、Q 値は 20000 以上と大きくできるものの、Q 値が低いという課題があった。

【0005】本発明は、上記の課題に鑑みて案出されたもので、高 Q 値である誘電体磁器組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題に対し、検討を重ねた結果、以下に示した誘電体磁器組成物を製造することにより、Q 値が高い誘電体磁器組成物及びその製造方法を提供できることを知見した。

【0007】すなわち、金属元素として少なくとも稀土類元素 (Ln)、Al、M (M は Ca および Sr のうち少なくとも 1 種以上)、Ba、及び Ti を含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLn_2O_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cMO \cdot dBaO \cdot eTiO_2$ と表したとき、前記 a、b、c、d、e および x が

$0.056 \leq a \leq 0.450$

$0.056 \leq b \leq 0.450$

$0.100 \leq c \leq 0.500$

$0 \leq d \leq 0.100$

$0.100 < e < 0.470$

$3 \leq x \leq 4$

ただし、 $0.75 \leq b/a \leq 1.25$

$0.75 \leq e/(c+d) \leq 1.25$

$a+b+c+d+e=1$

の範囲内にあり、相対密度 95% 以上、気孔率 5% 以下、平均結晶粒径 $1 \sim 30 \mu m$ であり、結晶相として $\alpha-Al_2O_3$ を含むことを特徴とする。さらに次の要件を満足すると、Q 値が高くなることを知見した。

【0008】第1に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量が、ペロブスカイト型構造の結晶相の量に比べて体積で1/10000以上1/10以下の誘電体磁器組成物であることを特徴とする。ペロブスカイト型構造の結晶相は $\text{LnAlO}_{(x+3)/2}$ (ただし $3 \leq x \leq 4$)と MBaTiO_3 (MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)との固溶体を含むものからなることが望ましい。

【0009】第2に、ペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒界に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積が、ペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒内に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積よりも多い誘電体磁器組成物であることを特徴とする。ペロブスカイト型構造の結晶相は $\text{LnAlO}_{(x+3)/2}$ (ただし $3 \leq x \leq 4$)と MBaTiO_3 (MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)との固溶体を含むものからなることが望ましい。

【0010】第3に、結晶相 Ln_2O_x ($3 \leq x \leq 4$) (Lnは稀土類元素)の量が、ペロブスカイト型構造の結晶相の量に比べて体積で1/10以下(ゼロを含む)である誘電体磁器組成物であることを特徴とする。ペロブスカイト型構造の結晶相は $\text{LnAlO}_{(x+3)/2}$ (ただし $3 \leq x \leq 4$)と MBaTiO_3 (MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)との固溶体を含むものからなることが望ましい。

【0011】ここで、本発明における誘電体磁器組成物とは、焼結体のことを意味している。

【0012】また、本発明の誘電体組成物において、各成分のモル比a、b、c、d、eを上記の範囲に限定した理由は以下の通りである。

【0013】即ち、 $0.056 \leq a \leq 0.450$ としたのは、 $a < 0.056$ の場合は τf が正に大きくなり、 τf の絶対値が30を越えてしまうからであり、 $a > 0.450$ の場合はQ値が20000よりも低下するとともに、 τf が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に、 $0.078 \leq a \leq 0.400$ が好ましい。

【0014】また、 $0.056 \leq b \leq 0.450$ としたのは、 $b < 0.056$ の場合はQ値が30000よりも低下し、 τf が正に大きくなり、 $b > 0.450$ の場合はQ値が30000よりも低下し、 τf が負に大きくなるためである。特に、 $0.078 \leq b \leq 0.400$ が好ましい。

【0015】さらに、 $0.100 \leq c \leq 0.500$ としたのは、 $c < 0.100$ の場合はQ値が30000よりも低下し、 τf が負に大きくなり、 $c > 0.500$ の場合はQ値が低下し、 τf が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に、 $0.150 \leq c \leq 0.450$ が好ましい。

【0016】また、 $0 \leq d \leq 0.100$ としたのは、 $0.100 < d$ であるとQ値が低下するからである。

【0017】また、 $0.100 < e < 0.470$ とした

のは、 $e \leq 0.100$ の場合は τf が負に大きくなり、 $e \geq 0.470$ の場合はQ値が30000よりも低下し τf が正に大きくなるからである。特に、 $0.150 \leq e \leq 0.420$ が好ましい。

【0018】また、 $0.75 \leq b/a \leq 1.25$ としたのは、 $b/a < 0.75$ であるとQ値が低下するからであり、 $b/a > 1.25$ であるとQ値が低下するからである。

【0019】また、 $0.75 \leq e/(c+d) \leq 1.25$ としたのは、 $e/(c+d) < 0.75$ であるとQ値が低下するからであり、 $e/(c+d) > 1.25$ であるとQ値が低下するからである。

【0020】なお、稀土類元素(Ln)はY、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Nd等がある。これらの稀土類元素の酸化物 Ln_2O_x (ただし $3 \leq x \leq 4$)としては、例えば Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Nd_2O_3 がある。これらの稀土類元素は、Y、La、Sm、Gd、Dy、Er、Yb、Ndが望ましく、La、Ndが特に望ましい。

【0021】さらに、本発明の誘電体磁器組成物は、前記組成物を主成分として、これにZnO、NiO、SnO₂、Co₃O₄、MnCO₃、ZrO₂、WO₃、LiCO₃、Rb₂CO₃、Sc₂O₃、V₂O₅、CuO、SiO₂、MgCO₃、Cr₂O₃、B₂O₃、GeO₂、Sb₂O₅、Nb₂O₅、Ta₂O₅等を添加しても良い。これらは、その添加成分にもよるが、主成分100重量部に対して6重量部以下の割合で添加することができる。

【0022】また、本発明の誘電体磁器組成物において、相対密度95%以上、気孔率5%以下、平均結晶粒径1~30 μm としたのは高いQ値が得られ、これ以外の範囲では ϵ_r およびQ値が低下するからである。結晶粒径は焼結体内部を無作為に10箇所以上SEM写真を撮り、これらを平均して求める。そのためには写真100 cm^2 にあたり50~200個程度の結晶が写る倍率が望ましい。

【0023】本発明の誘電体磁器組成物において結晶相として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のを含むのはQ値を高くするためであり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が存在しないとQ値が低くなるからである。Q値を高くするためには、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量が、ペロブスカイト型構造の結晶相の量に比べて体積で1/100000以上1/10以下であることが望ましい。1/100000より小さい場合や、1/10より大きい場合はQ値が低下する。Q値を高くするためには、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量がペロブスカイト型構造の結晶相の量に比べて体積で1/10000以上1/30以下が特に望ましい。Q値を高くするためには、ペロブスカイト型構造の結晶相は $\text{LnAlO}_{(x+3)/2}$ (ただし $3 \leq x$

≤4)と MBaTiO_3 の固溶体(MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)を含むものであることが望ましい。

【0024】また、Q値を高くするためにはペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒界に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積が、ペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒内に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積よりも多いことが望ましい。Q値を高くするためにはペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒界に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積が、ペロブスカイト型構造の結晶相からなる結晶の粒内に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積の3倍以上であることが特に望ましい。

【0025】本発明の誘電体磁器組成物において、結晶相 Ln_2O_x ($3 \leq x \leq 4$) (Lnは稀土類元素)の量が、ペロブスカイト型結晶相の量に比べて体積で1/10以下であることを特徴とするのは、高いQ値が得られるからであり、1/10より大きいとQ値が低下するからである。Q値を高くするためには、結晶相 Ln_2O_x ($3 \leq x \leq 4$) (Lnは稀土類元素)の量が、ペロブスカイト型結晶相の量に比べて体積で1/15以下が特に望ましい。またQ値を高くするためには、ペロブスカイト型結晶相は $\text{LnAlO}_{(x+3)/2}$ (ただし $3 \leq x \leq 4$)と MTiO_3 の固溶体(MはCa、SrおよびBaのうち少なくとも1種以上)を含むものであることが望ましい。

【0026】ペロブスカイト型構造の結晶相、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Ln_2O_x ($3 \leq x \leq 4$) (Lnは稀土類元素)の存在は、焼結体内部をTEM(透過型電子顕微鏡)を用いてX線スペクトルを測定することにより確認する。また、ペロブスカイト型構造の結晶相、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Ln_2O_x ($3 \leq x \leq 4$) (Lnは稀土類元素)の存在量の体積比較はTEMを用いて以下の方法により行う。

【0027】焼結体内部を3箇所以上無作為に選び、結晶全体が写っている結晶の結晶相を結晶粒子毎に同定する。TEMの倍率は写真 100cm^2 当たり、結晶全体が写っている結晶が10~50個程度となる様にする。TEM写真に含まれる面積を同じ結晶相毎に合計し、これらの面積比を便宜的に体積比とする。また、結晶粒内、粒界に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の体積比も同様にして求める。

【0028】本発明の誘電体磁器組成物を得るためには、以下の製造方法により製造することが必要である。

【0029】出発原料として稀土類元素(Ln)、Al、M(MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)、Ba及びTiの酸化物、炭酸塩、窒化物、炭化物等の焼成により酸化物に変化する原料を用い、これらの金属元素のモル比による組成式を $a\text{Ln}_2\text{O}_x \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{MO} \cdot d\text{BaO} \cdot e\text{TiO}_2$ と表したとき、前記a、b、c、d、eおよびxが

$$0.056 \leq a \leq 0.450$$

$$0.056 \leq b \leq 0.450$$

$$0.100 \leq c \leq 0.500$$

$$0 \leq d \leq 0.100$$

$$0.100 < e < 0.470$$

$$3 \leq x \leq 4$$

$$\text{ただし、} 0.75 \leq b/a \leq 1.25$$

$$0.75 \leq e/(c+d) \leq 1.25$$

$$a+b+c+d+e=1$$

10 の範囲内にある原料を粉碎して、メジアン粒子径0.4~2.2 μm とし、この粉碎物を1000~1300℃で1~10時間仮焼後、メジアン粒子径0.4~2.2 μm に湿式粉碎する。このスラリーに熱分解温度100~800℃の有機バインダーを2~10重量%添加後造粒し、相対密度45~70%にて任意形状に成形、有機バインダーに含まれる炭素を熱処理により95%以上除去し、昇温速度5~300℃/時間で昇温、相対密度95%以上に達する温度にて1450℃~1650℃で1時間~20時間保持し、最高温度から700℃までを降温速度5~300℃/時間で降温することにより、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶相を生成させて本発明の誘電体磁器組成物を得ることができる。望ましくは上記と同様にして仮焼、粉碎後得られたスラリーに、分散剤例えばポリアクリル酸アンモニウム等を添加して、等電位点よりもpHを1以上変更してスラリーの電位を変更した後、鑄込み成形等の成形型中でスラリー粒子を沈降させる方法で成形する。分散剤は飽和吸着量の2~10倍添加することが望ましい。鑄込み成形後上記と同様にしてバインダー除去、焼成を行い、本発明の誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0030】本発明の誘電体磁器組成物の製造方法は、例えば以下の通りである。出発原料として、高純度の酸化ネオジム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酸化チタンの各粉末を用いて、所望の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料のメジアン粒子径が0.4~2.2 μm となるまで1~100時間、ジルコニアボール等を使用したミルにより湿式混合・粉碎を行う。この混合物を乾燥後、1000~1300℃で1~10時間仮焼する。こうして得られた仮焼物をメジアン粒子径が0.4~2.2 μm となるまで1~100時間、ジルコニアボール等を使用したミルにより湿式混合・粉碎を行う。さらに2~10重量%の熱分解温度100~800℃の有機バインダーを加えてから脱水し、その後造粒または整粒する。

【0031】こうして得られた成形用原料を公知の方法、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押し出し成形等により相対密度45~70%にて任意形状に成形後、空气中500℃で3時間保持して有機バインダーに含まれる炭素を95%以上除去し、昇温速度5~300

℃/時間で昇温、相対密度 95%以上に達するまで最高温度 1450℃～1650℃で 1 時間～20 時間保持、最高温度から 500℃まで降温速度 5～300℃/時間で降温することにより、 α - Al_2O_3 結晶相を生成させて本発明の誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0032】または、上記と同様に仮焼、粉碎後のスラリーにポリアクリル酸アンモニウム等を添加して 0.1～2 mg/m² 吸着させ、電位点よりも pH を 3～4 高くした後、鋳込み成形等の成形型内でスラリー中の粒子を沈降させる方法で成形する。その後上記と同様にして

10 バインダーの除去、焼成を行い、本発明の誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0033】なお、本発明の製造方法の例として、酸化ネオジウムを稀土類酸化物のうち少なくともひとつ以上に置き換えてもよい。

【0034】また、成形型内でスラリー中の粒子を沈降させる成形方法としては、上述した鋳込み成形や遠心成形等を行うことができる。

【0035】

【実施例 1】出発原料として高純度の酸化ネオジウム 20 (Nd_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、炭酸バリウム (BaCO_3)、酸化チタン (TiO_2) の各粉末を用いてそれらを表 1 のモル比の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料のメジアン粒径が 2.2 μm 以下となるまで、ボールミルにより約 20 時間湿式混合、粉碎、乾燥後、1200℃で 2 時間仮焼した。

【0036】この仮焼物のメジアン粒径が 2.2 μm 以下となるまで、ミルにより約 20 時間湿式混合、粉碎を 30 行った。さらに得られたスラリーに熱分解温度が 150～500℃であるバインダーを 5 重量%加えてからスプレードライにより整粒した。得られた整粒粉体を相対密度 45～70%となる圧力で円板状に成形し、空气中 500℃で 3 時間熱処理して有機バインダーに含まれる炭素分を 95%以上除去し、昇温速度 50℃/時間で昇温、1450～1650℃の温度で 2 時間保持、最高温

度から 800℃まで降温速度 10℃/時間で降温、800℃から室温まで 100℃/時間で降温して焼成した。

【0037】得られた焼結体の円板部を平面研磨し、アセトン中で超音波洗浄し、120℃で 1 時間乾燥した後、円柱共振器法により測定周波数 3.5～4.5 GHz で比誘電率 ϵ_r 、Q 値、共振周波数の温度係数 τ_f を個測定した。Q 値は、マイクロ波誘電体において一般に成立する $Q \text{ 値} \times \text{測定周波数 } f = \text{一定の関係から } 1 \text{ GHz}$ での Q 値に換算した。共振周波数の温度係数 τ_f は、-40～85℃の範囲で測定した。また、相対密度、気孔率を測定した。

【0038】ペロブスカイト型構造の結晶相、 α - Al_2O_3 、 Nd_2O_3 の存在は、焼結体内部を TEM (透過型電子顕微鏡) を用いて X 線スペクトルを測定することにより確認した。また、ペロブスカイト型構造の結晶相、 α - Al_2O_3 、 Nd_2O_3 の存在量の体積比較は TEM を用いて以下の方法により行った。

【0039】焼結体内部を 10 箇所以上無作為に選び、結晶粒子全体が写っている結晶粒子の結晶相を結晶粒子毎に同定した。TEM の倍率は、写真 100 cm² 当たり結晶が 40 個程度写る様にした。TEM 写真に含まれる面積を同じ結晶相毎に合計し、これらの面積比を便宜的に体積比とした。また、結晶粒内、粒界に存在する α - Al_2O_3 の体積比も同様に求めた。

【0040】この結果を表 1 の No. 1～17 に示す。表 1 から明らかなように、各成分の組成比が本発明の範囲内のもの (No. 1～17) は、比誘電率 ϵ_r が 31 以上、Q 値が 30000 (1 GHz において) 以上の優れた誘電特性が得られた。また、ペロブスカイト型構造の結晶相は NdAlO_3 と MBaTiO_3 (M は Ca および Sr のうち少なくとも 1 種以上) との固溶体であった。

【0041】一方、本発明の範囲外の試料 (No. 18～39) は、Q 値が低い、または τ_f の絶対値が大きく 30 を越えた。

【0042】

【表 1】

試料 No.	M2003 a	Al2003 b	CaO c	Y102 d	b/a	a/c	相対密度 %	気孔率 %	平均結晶 粒径(μm)	α-Al2O3量 体積比	α-Al2O3量比 粒内/粒界	Ni2O3量 体積比	εr	Q値	τf (ppm/°C)
1	0.0600	0.0600	0.4250	0.4150	1.0000	0.9785	98.4	1.4	13.8	0.0010	0.19	0.068	41.6	33000	25.1
2	0.1240	0.1300	0.3750	0.3750	1.0484	1.0000	96.5	3.3	5.5	0.0063	0.06	0.024	36.1	57000	5.5
3	0.0790	0.0790	0.4610	0.3810	1.0000	0.8265	99.9	0.1	29.3	0.050	0.29	0.001	43.1	42000	24.4
4	0.1250	0.1250	0.3430	0.4070	1.0000	1.1868	100.0	0.0	25.1	0.029	0.01	0.000	40.1	87000	0.0
5	0.1250	0.1250	0.4070	0.3430	1.0000	0.8428	95.0	5.0	3.9	0.045	0.99	0.000	38.4	46000	-5.1
6	0.1400	0.1250	0.4000	0.3350	0.4929	0.8375	97.8	2.4	1.0	0.0040	0.54	0.037	32.5	31000	-8.8
7	0.1061	0.1061	0.3939	0.3939	1.0000	1.0000	99.8	0.2	22.0	0.0033	0.28	0.011	39.9	54000	8.0
8	0.0881	0.0881	0.4119	0.4119	1.0000	1.0000	99.0	1.1	17.6	0.0020	0.34	0.002	43.1	46000	15.4
9	0.0580	0.0420	0.4380	0.4440	1.1071	1.0137	98.2	1.9	10.2	0.00067	0.12	0.000	44.3	33000	30.0
10	0.4500	0.3380	0.1010	0.1100	0.7533	1.0891	97.5	2.4	2.4	0.00010	0.00	0.100	32.1	59000	-30.0
11	0.3560	0.4430	0.1003	0.1002	1.2454	0.9950	98.2	4.0	4.8	0.100	0.05	0.000	32.0	32000	-29.7
12	0.4000	0.3900	0.1000	0.1200	0.9500	1.2000	99.1	0.8	24.2	0.00020	0.24	0.042	33.4	82000	-28.4
13	0.2000	0.2000	0.3000	0.3000	1.0000	1.0000	98.8	1.2	16.1	0.067	0.87	0.000	31.2	57000	-2.5
14	0.0820	0.0830	0.5000	0.3750	1.0761	0.7500	96.6	4.2	4.6	0.0033	0.18	0.000	46.8	30000	29.4
15	0.3400	0.3950	0.1200	0.1060	1.0396	0.8750	97.3	2.9	6.7	0.00033	0.08	0.000	32.0	54000	-26.2
16	0.0890	0.0580	0.4400	0.4300	0.6445	0.9698	96.0	1.8	10.8	0.0064	0.44	0.000	45.7	34000	27.1
17	0.0810	0.0850	0.3720	0.4850	1.0123	1.2500	99.2	0.7	30.0	0.00033	0.02	0.002	44.4	34000	26.6
*18	0.0500	0.0500	0.4610	0.4290	1.2000	0.9308	98.7	3.1	8.3	0.00016	0.86	0.001	42.0	18000	41.8
*19	0.4550	0.3415	0.1010	0.1025	0.7505	1.0149	95.3	4.3	4.6	0.00056	0.27	0.000	31.3	26000	-49.5
*20	0.0650	0.0650	0.4390	0.4460	0.5435	1.0000	98.4	3.5	5.5	0.00018	0.18	0.002	45.3	2000	51.4
*21	0.3640	0.4550	0.0809	0.1001	1.2500	1.2373	98.1	1.8	10.8	0.067	0.87	0.001	32.3	12000	-48.0
*22	0.3980	0.4590	0.0809	0.1001	1.0526	1.2373	98.5	1.4	13.8	0.018	0.80	0.007	42.8	11000	-40.7
*23	0.0580	0.0580	0.0560	0.3750	1.0000	0.7508	98.4	3.4	5.7	0.00048	0.06	0.001	32.4	3000	42.6
*24	0.4030	0.4000	0.1050	0.0950	1.0000	0.9048	95.5	4.6	4.2	0.0016	0.24	0.000	31.5	13000	-47.9
*25	0.0780	0.0970	0.3950	0.4750	0.8550	1.2500	98.8	3.1	8.3	0.00020	0.87	0.018	46.5	4000	28.4
*26	0.0600	0.0580	0.4450	0.4150	0.7000	0.9243	99.6	0.4	30.0	0.00025	0.18	0.051	44.2	3000	15.8
*27	0.1000	0.1300	0.3730	0.3870	1.3000	1.0643	97.5	2.4	8.1	0.029	0.07	0.005	40.6	8000	16.0
*28	0.1200	0.1200	0.4500	0.3100	1.0000	0.6849	97.8	2.3	8.4	0.045	0.41	0.001	40.9	3000	5.0
*29	0.1350	0.1350	0.3100	0.4300	1.0000	1.3548	99.0	0.9	21.5	0.0040	0.03	0.000	42.0	1000	2.4
*30	0.1260	0.1260	0.4070	0.3430	1.0000	0.8428	94.0	5.9	3.3	0.0033	0.63	0.001	39.5	2900	4.5
*31	0.1061	0.1061	0.3939	0.3939	1.0000	1.0000	98.8	1.2	0.5	0.0020	0.19	0.000	37.6	3000	10.1
*32	0.0000	0.0000	0.3000	0.3000	1.0000	0.0000	98.4	1.5	35.0	0.00067	0.15	0.000	39.9	13000	12.2
*33	0.0881	0.0881	0.4119	0.4119	1.0000	1.0000	97.3	2.8	7.5	0.00000	0.38	0.020	35.7	5000	-4.6
*34	0.2000	0.2000	0.3000	0.3000	1.0000	1.0000	98.4	0.5	28.0	0.200	0.24	0.007	38.8	4000	14.2
*35	0.0600	0.0600	0.4350	0.4150	1.0000	0.9785	98.4	4.8	4.0	0.00188	1.50	0.004	32.5	16000	-4.8
*36	0.1340	0.1300	0.3730	0.3730	1.0484	1.0000	98.4	3.7	5.2	0.0036	2.50	0.040	31.5	14000	18.3
*37	0.0790	0.0790	0.4610	0.3810	1.0000	0.8265	98.3	1.2	16.1	0.00026	0.05	0.150	32.3	7000	-1.2
*38	0.1250	0.1250	0.3430	0.4070	1.0000	1.1868	98.7	1.2	10.2	0.00044	0.19	0.250	34.0	2000	-2.3
*39	0.1250	0.1250	0.4070	0.3430	1.0000	0.8428	98.2	1.9	10.2	0.0094	0.19	0.250	34.0	2000	-2.3

*を付けた試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0043】

【実施例2】次に、上記と同様にして出発原料として高純度の稀土類酸化物 (Ln_2O_x (ただし $3 \leq x \leq 4$)、具体的には Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Nd_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、炭酸バリウム (BaCO_3)、酸化チタン (TiO_2) の各粉末を用いてそれらを表2のモル比の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料のメジアン粒径が2.2μm以下となるまで、ボールミルにより約20時間湿式混合、粉碎、乾燥後、1200℃で2時間仮焼した。

【0044】この仮焼物のメジアン粒径が2.2μm以下となるまで、ミルにより約20時間湿式混合、粉碎を行った。さらに得られたスラリーに熱分解温度が150～500℃であるバインダーを5重量%加えてからスプレードライにより整粒した。得られた整粒粉体を相対密度45～70%となる圧力で円板状に成形し、空气中500℃で3時間熱処理して有機バインダーに含まれる炭素分を95%以上除去し、昇温速度50℃/時間で昇温、1450～1650℃の温度で2時間保持、最高温度から800℃まで降温速度10℃/時間で降温、800℃から室温まで100℃/時間で降温して焼成した。

【0045】得られた焼結体の円板部を平面研磨し、アセトン中で超音波洗浄し、120℃で1時間乾燥した後、円柱共振器法により測定周波数3.5～4.5GHzで比誘電率εr、Q値、共振周波数の温度係数τfを

個測定した。Q値は、マイクロ波誘電体において一般に成立するQ値×測定周波数f＝一定の関係から1GHzでのQ値に換算した。共振周波数の温度係数τfは、-40～85℃の範囲で測定した。また、相対密度、気孔率を測定した。

【0046】ペロブスカイト型構造の結晶相、α-Al₂O₃、Ln₂O_x (3≤x≤4) (Lnは稀土類元素)の存在は、焼結体内部をTEM(透過型電子顕微鏡)を用いてX線スペクトルを測定することにより確認した。また、ペロブスカイト型構造の結晶相、α-Al₂O₃、Ln₂O_x (3≤x≤4) (Lnは稀土類元素)の存在量の体積比較はTEMを用いて以下の方法により行った。

【0047】焼結体内部を10箇所無作為に選び、結晶粒子全体が写っている結晶粒子の結晶相を結晶粒子毎に同定した。TEMの倍率は、写真100cm²当たり結晶が40個程度写る様にした。TEM写真に含まれる面積を同じ結晶相毎に合計し、これらの面積比を便宜的に体積比としたこの結果を表2のNo.40～90に示す。表2から明らかなように、各成分の組成比が本発明の範囲内のもの(No.40～90)は、比誘電率εrが31以上、Q値が30000(1GHzにおいて)以上の優れた誘電特性が得られた。また、ペロブスカイト型構造の結晶相はLnAlO_{(x+3)/2} (ただし3≤x≤4)とMBaTiO₃ (MはCaおよびSrのうち少なくとも1種以上)との固溶体であった。

【0048】一方、本発明の範囲外の試料(No.91～112)は、Q値が低いか、またはτfの絶対値が大

* 【表 2】

【 0 0 4 9 】

*

[illegible]

【 0 0 5 0 】

※ ※ 【表3】

[illegible]

*を付けた材料番号は不明の国産品以外のものである。

【 0 0 5 1 】

【実施例３】さらに、実施例１、２と同様に出発原料として高純度の稀土類酸化物 (L_nO_x (ただし $3 \leq x \leq 4$))、具体的には Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Nd_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、酸化チタン (TiO_2) の各粉末を用いてそれらを表２、３のモル比の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料のメジアン粒径が $2.2 \mu m$ 以下となるまで、ボールミルにより約 20 時間湿式混合、粉碎、乾燥後、 $1200^\circ C$ で 2 時間仮焼した。

【0052】この仮焼物のメジアン粒径が $2.2\mu\text{m}$ 以下となるまで、ミルにより約20時間湿式混合、粉碎を行った。得られたスラリーに、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウムを添加して、等電位点よりもpHを2~5高くしてスラリーの電位を変更した後、鑄込み成形した。ポリアクリル酸アンモニウムの添加量は飽和吸着量の2~10倍であった。鑄込み成形後実施例1、2と同様にしてバインダー除去、焼成等を行い、同様の評価を行った。

【0053】その結果、実施例1、2と同様に1GHz
換算において30000以上のQ値が得られた。

【0054】一方、分散剤を添加せず、電位、pHの調整をしなかった場合はQ値が20000よりも低くなっ

た。

【0055】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、高周波領域において高い誘電率及び高いQ値を得る事がで

きる。これにより、マイクロ波やミリ波領域において使用される共振器用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波線路、誘電体アンテナ、その他の各種電子部品等に充分適用することができる。